

研究简报

正比计数器式深度灵敏 内转换电子穆斯堡尔谱仪

邵涵如 P. Auric*
(中国科学院高能物理研究所)

本文报道用单阳极丝式流气正比计数器为主组成的深度灵敏内转换电子穆斯堡尔谱仪,通过记录不同能量的内转换电子的穆斯堡尔谱实现深度选择。从对不锈钢表面真空喷镀 50nm α -Fe 样品的测量表明,在0.9—2.5、3—8、6.8—7.5和11—16keV等能区内的穆斯堡尔谱中, α -Fe谱面积和不锈钢谱面积之比有极明显的差别,说明它们代表了样品表层不同深度的信息。此类谱仪具有高的几何效率、可同时获取几个深度信息以及简单易行的优点。

关键词: 内转换电子穆斯堡尔谱仪 深度灵敏 正比计数器

一、概 论

物质的表面特性在凝聚态物理的研究中越来越引起人们的兴趣,内转换电子穆斯堡尔谱仪正是研究表面物质结构的有效手段。目前普遍采用的是积分型内转换电子流气式正比计数器^[1-4],它有 2π 几何,仅需较短的测量时间就能对含天然铁的样品实现表面特性的穆斯堡尔效应测量,因此有很大的吸引力。但是它仅能给出离表面 300nm 深度内各层物质的混合穆斯堡尔谱。由于每层物质都可以同时发射几种有不同穿透本领的电子,即 K, L, M 壳层电子 (7.3、13.6和14.4keV)和相应的 Auger 电子 (5.5和0.53keV),当它们从体内穿出时强度与能量分布都发生变化。因此,对发射谱的解释不能象透射谱那样把各个子谱面积比简单地归结为各物相之比,只有知道各相所在的深度后才能计算确定^[5-10]。所以用积分型 CEMS 对有深度分布的样品作出正确而详尽的解释是困难的。

深度灵敏内转换电子穆斯堡尔谱的测量一般用电子谱仪实现^[11-15],它有很好的能量分辨,对纯铁的深度分辨约为 5nm,但透射率很低,一般要求样品为 ^{57}Fe 增丰样品,需要较长的测量时间,且价格昂贵不易推广。

因此,寻找既能方便地探测含天然铁样品,又能适当地给出深度信息的折衷方法是十分有吸引力的。经过仔细设计的背散射计数器有适中的能量分辨率,可用于此目的,且可同时记录不同能量的信息^[16],具有简单易行、快速和高效的特点。因此,我们在这方面进行了研究。

二、实验装置

图1为流气式正比计数器的示意图,其阳极丝为 $\phi 25\mu\text{m}$ 镀金钨丝。阴极板间距的选取首先保证从试样表面出射的内转换电子能在计数器的灵敏区内损失其全部能量,铁的 K 层内转换电子能量为 7.3keV,在氦气中的 Bethe 射程为 8.5mm^[18]。因此,它的最大有效射程为 4.7mm,

* 永久通信地址: CENTRE D'ETUDES NUCLEAIRES DE GRENOBLE, FRANCE

在 $\text{He} + 10\% \text{CH}_4$ 气体中, 其射程还要更短些。其次, 考虑到大的间距有较均匀的电场分布, 有利于得到较好的能量分辨率; 但灵敏体积大, 本底计数高, 穆斯堡尔谱的信噪比较小。综合考虑这些条件, 我们选取间距为 7mm, 入射窗为 $\phi 30$ mm, 厚 $9\mu\text{m}$ 的铝化 Mylar 膜。工作气体为 $\text{He} + 10\% \text{CH}_4$, 工作电压 1100V。前置放大器为自制的结型场效应管电压灵敏放大器, 主放大器为 261 厂的 FH-002A 型主放大器。整套仪器在气体流速恒定的情况下长期稳定性良好。在连续工作 72h 内, 能谱漂移小于 2%, 能满足深度选择穆斯堡尔谱测试的要求。

在穆斯堡尔谱测试中采用常用的电磁等加速型穆斯堡尔谱仪, 放射源为 $37 \times 10^7 \text{Bq}^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ 穆斯堡尔源。在探测器前放有 2.8mm 厚的有机玻璃, 使来自放射源的 6.4keV X 射线减弱 98.5%, 同时 14.4keV γ 射线也损失 27.6%。

正比计数器在用 $\text{Ar} + 10\% \text{CH}_4$ 工作气体时对 6.3 和 14.4keV 光子的能量分辨率分别为 21% 和 17%。由于电子在各种惰性气体中产生一个电子-离子对大致需要损失 30eV 左右能量, 所以, 估计在 $\text{He} + 10\% \text{CH}_4$ 工作气体中对 7.3keV 内转换电子的能量分辨率也在此范围内^[16,17]。因此, 有可能把 ^{57}Fe 的内转换电子能谱分割成互相不重叠的几个部分。图 2 是在 $\text{He} + 10\% \text{CH}_4$ 工作气体中不锈钢样品的电子能谱。其中图 2 (a) 为本底扣除前的电子谱。可以见到有二个平缓的突起, 前者对应于内转换过程和光电过程中发射的 K-壳层电子和 K-LL Auger 电子能谱部分; 后者为相应的二类电子的和峰和 L-, M 壳层电



图1 正比计数器结构示意图

1. 高压电缆插座 2. 有机玻璃支架 3. 铝制计数器外壳
4. 样品 5. 阳极丝($\phi 25\mu\text{m}$) 6. 铝化Mylar膜($9\mu\text{m}$)

Fig. 1 Structural diagram of proportional counter

1. H.V.connector 2. Plexiglass support 3. Wall of counter (Aluminium) 4. Sample 5. Anode($\phi 25\mu\text{m}$) 6. Aluminized-Mylar($9\mu\text{m}$)

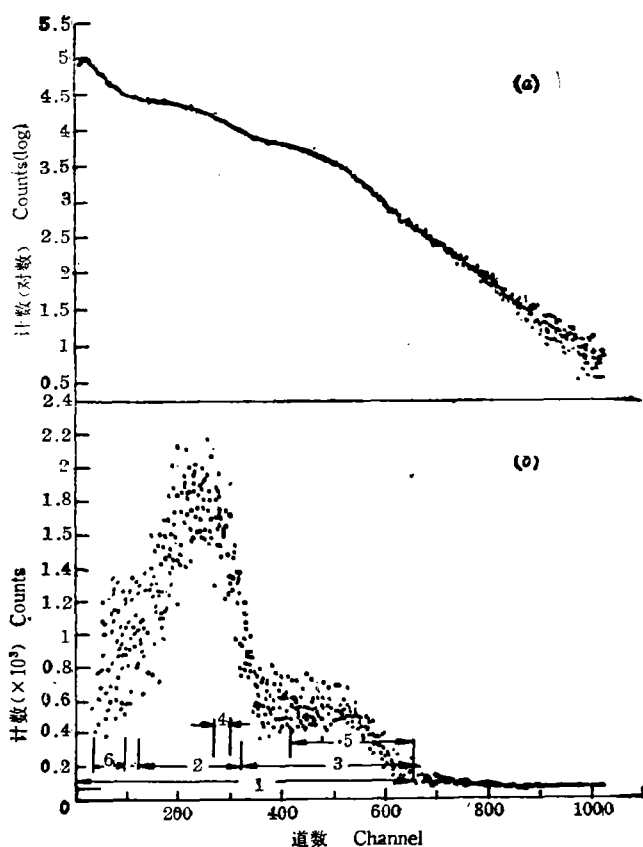


图2 不锈钢能谱(内转换电子+光电子+康普顿电子)

(a) 和不锈钢内转换电子能谱(b)

Fig. 2 Electron energy spectrum of stainless steel (conversion and Auger electrons+photoelectrons+Compton electrons) (a) and conversion and Auger electron energy spectrum of stainless steel (b)

子的能谱部分。图 2 (b) 是扣除本底后的纯穆斯堡尔共振内转换电子能谱 (共振和远离共振速度下二个穆斯堡尔谱之差), 其中在 270 道附近的能峰为 K -和 K -LL 电子能峰。利用在 ^{57}Co 源前不放置或放置 2mm 有机玻璃吸收片, 以及不放置或放置 2mm 铝吸收片时测得的电子能谱之差谱, 分别得到 5.6 keV 和 7.3keV 电子谱, 其中, 能谱下降边缘的中点即为相应电子能量。用 $\text{Si}(\text{Li})$ 半导体探测器确定多道的零能量道, 由此三点确定能量坐标。由此可见, 内转换电子主要分布在 4—8keV 能区内。由于含天然铁不锈钢样品的共振与远离共振时的电子能谱十分接近, 强度随能量提高而迅速下降, 因此, 在通常的积分内转换电子穆斯堡尔谱测量中, 选取较高的能量甄别阈将有较高的信噪比。

样品制备: 在深度选择测试中所用的样品为表面有 $\sim 50\text{nm}$ 厚的 α -Fe 的不锈钢。 α -Fe 层是在 2.66mPa 真空度下蒸发还原铁粉得到的。金属铁层的厚度用 PIXE 法测量在相同条件下一同制备的铝箔上的铁含量而确定, 测量误差 $\pm 10\%$ 。样品厚度的不均匀性好于 5%。样品大小为 $\phi 30\text{mm}$ 。

三、结果和讨论

图 3 为各个不同电子能区下测得之穆斯堡尔谱, 6 个谱代表不同深度的信息。由此可看出它们之间有着明显的差别。表 1 则是相应能区下不锈钢和 α -Fe 各自所占的百分面积和以 α -Fe 的第二条谱线强度与基线高度之比, 我们称之为信噪比。为了比较, 我们也给出了普通积分型 CEMS 谱的值, 其能区为 0.1—16keV。

一般认为积分 CEMS 谱反映厚度为 300nm 以内的信息^[3]。在 3—8keV 能区内不锈钢峰所占的面积稍低于 0.1—16keV 能区内所占的面积。从图 2 (b) 可见, 此能区集中了大部分内转换电子, 且主要是 K -壳层电子 and K -LL Auger 电子, 它们的最大有效射程分别为 180 和 120nm (相应于纯铁)。L 和 M 壳层的内转换系数很小, 且按照 Monte Carlo 计算^[7] L 和 M 壳层内转换电子有 65% 来自 0—180nm 厚度范围。共振吸收后再发射的 γ 射线和 KX 射线引发的电子所占比例不大^[7-9]。所以在 3—8keV 能区内测到的穆斯堡尔谱主要反映了 180nm 厚度范围内的信息。

在 8—16keV 能区内, 不锈钢峰的比例又有所降低, 说明代表的厚度范围又有减少。

在上述两个能区内各取一个小能区, 即 6.8—7.5keV 和 11—16keV 能区, 此时不锈钢峰

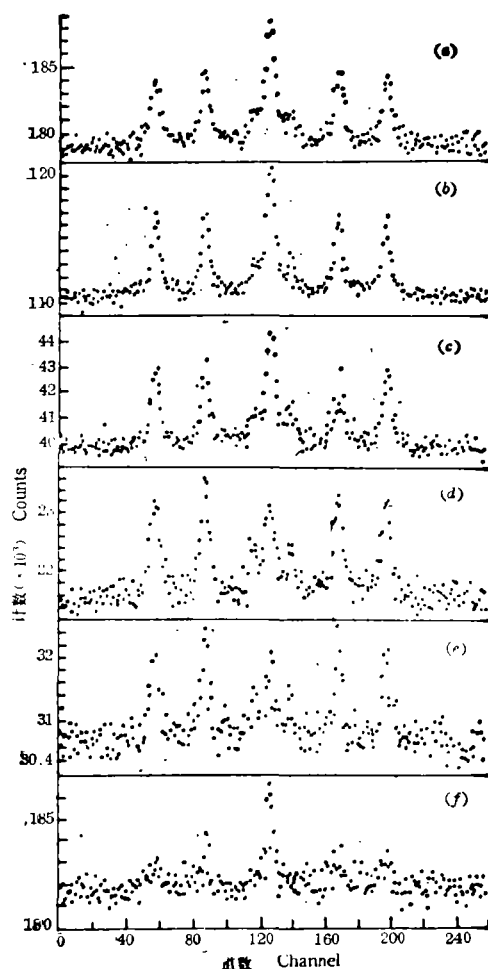


图 3 镀有 50nm α -Fe 的不锈钢的穆斯堡尔谱
Fig. 3 Mössbauer spectra for a stainless steel sample with 50nm α -Fe on the surface

表1 在不同电子能区内 α -Fe 和不锈钢相穆斯堡尔谱面积比及相应的信噪比Table 1 Areal ratio of α -Fe to stainless steel and signal-to-noise ratio in different energy ranges

能区号 Energy region No. in Fig.2b	电子能量(keV) Electron energy	不锈钢相面积 Area of S.S. phase in Mössbauer spec- trum	α -Fe相面积 Area of α -Fe phase in Mössbauer spectrum	α -Fe对不锈钢的 面积比 Areal ratio of α -Fe to S.S.	信噪比 Signal-to-noise ratio
a	0.1-16	30.4%	69.6%	2.3	3.0%
b	3-8	28.8%	71.2%	2.5	5.3%
c	8-16	26.4%	73.6%	2.8	4.7%
d	6.8-7.5	16.6%	83.4%	5.0	8.9%
e	11-16	14.6%	85.4%	5.8	5.2%
f	0.9-2.5	37.0%	63.0%	1.7	0.9%

面积减小了很多, 仅占 16.6%—14.6%。根据文献[19], 11—16keV 能区的穆斯堡尔谱主要显示 0—50nm 厚度内的信息及少部分 50—120nm 的信息, 正好与我们样品的情况一致。

6.4—7.3keV 能区不包含 K-LL Auger 电子和再发射的 X 射线的信息, 被称为“几乎纯粹的 K 壳层电子区”^[7], 是电子谱仪实现深度分辨的主要工作区, 理论计算指出本能区也主要反映 0—50nm 的信息^[7]。考虑到正比计数器的能量分辨较低, 故选取 6.8—7.4keV 能区, 测量结果与理论计算及 11—16keV 能区的结果一致。但此区域的计数率比 11—16keV 能区高一倍, 信噪比也好, 所以要得到同样的统计精度, 可省约 2 倍的时间。至于 11—16keV 能区的信噪比没有象前面预计的那样好, 可能是把能区的上限提得过高造成的。

在 0.9—2.5keV 能区内不锈钢峰面积比积分型 CEMS 谱的不锈钢峰面积还要大, 主要是这部分电子已在样品中渡越了较长的路程, 更多地反映了深部的信息。从文献[19]外推, 预期比较平均地反映了 0—300nm 内或更深部的信息。

从上面的结果可见, 用正比计数器式背散射计数器是可以满足一般对 50—100nm 左右的深度分辨的要求。由于它的高效和简易, 值得推广。

在本工作中本所董玉兰同志帮助制备了样品, 刘启新同志帮助进行 PIXE 测量, 在此表示感谢!

参 考 文 献

- [1] J. G. Stevens and G.K. Shenoy ed., Advances in chemical series, No. 194, Mössbauer spectroscopy and its chemical applications, American Chemical Society, Washington, Dc., 1981, p.63
- [2] J. A. Sawickii and B. D. Sawicka, *Hyp. Int.*, **13** (1983), 199.
- [3] K. R. Swanson and J.J. Spijckerman, *J. Appl. Phys.*, **41** (1970), 3155.
- [4] M. Takafuchi et al., *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **51** (1973), 13.
- [5] M. J. Graham et al., *Oxid. Met.*, **12** (1978), 247.
- [6] G. P. Huffman and H. H. Podgurski, *Oxid. Met.*, **15** (1981), 323.
- [7] D. Liljequist et al., *Nucl. Instr. Meth.*, **155** (1978), 529.
- [8] F. A. Deney and P. J. Mc Carthy, *Nucl. Instr. Meth.*, **166** (1979), 491.
- [9] F. Salvat and J. Parellada, *Nucl. Instr. Meth.*, **B1** (1984), 70.
- [10] F. Salvat et al., *Nucl. Instr. Meth.*, **B6** (1985), 547.
- [11] T. Yang et al., *Phys. Lett.*, **48** (1982), 1291.
- [12] G. N. Belozerskii et al., *Nucl. Instr. Meth.*, **192** (1982), 539.
- [13] J. Itoh et al., *J. Magn and Magn Mater.*, **35** (1983), 340.
- [14] S. taniek et al., *J. Magn and Magn Mater.*, **35** (1983), 347.
- [15] D. Liljequist and M. Ismail, *Phys. Rev.*, **B 31** (1985), 4131; **31** (1985), 4137.

- [16] M. Takafuch, *Nucl. Instr. Meth.*, **B9** (1985), 223.
[17] I. J. Bara and B. F. Bogacz, *Hyp. Int.*, **29** (1986), 1576.
[18] N. K. Jaggi et al., *J. de Phys.*, **41** (1980), c-1: 313.
[19] Y. Yonekura et al., *Hyp. Int.*, **15/16** (1983), 1005.

A depth sensitive conversion electron Mössbauer spectrometer based on the proportional counter

Shao Hanru P. Auric

(*Institute of High Energy Physics, Academia Sinica*)

Abstract

A depth sensitive conversion electron Mössbauer spectrometer based on a gas-flow proportional counter with single anode wire was presented. The depth selection was made by recording the conversion electron Mössbauer spectra in different energy regions. From the measurement for a stainless steel surface on which a 50nm α -Fe layer was vacuum-evaporated it was observed that the α -Fe to stainless steel areal ratio was obviously different in the Mössbauer spectra for the energy range of 0.9—2.5, 3—8, 6.8—7.5 and 11—16 keV respectively. This implies that these spectra represent the information from the different depths of sample surface. This type of spectrometer has the advantages of simplicity, high geometrical efficiency and simultaneous acquisition of information from several different depths.

Keywords: Conversion electron Mössbauer spectrometer

Depth sensitive Proportional counter

(1988 年 6 月 1 日收到)